

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288228

(P2001-288228A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テック* (参考)	
C 0 8 F 253/00	Z A B	C 0 8 F 253/00	Z A B	2 B 0 2 4
A 0 1 G 9/02	Z A B	A 0 1 G 9/02	Z A B	2 B 0 2 7
	1 0 1		1 0 1 U	2 B 0 2 9
	1 0 3		1 0 3 U	4 J 0 0 2
	6 2 0		6 2 0 Z	4 J 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-101515(P2000-101515)

(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)

(71) 出願人 396021575

テクノポリマー株式会社

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72) 発明者 藤田 貴志

東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(72) 発明者 古山 建樹

東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリマー改質剤及びその組成物

(57) 【要約】

【課題】 生分解性即ち微生物により分解されやすく、地球環境及び生物環境的に優れ、しかも強度の向上した天然ゴム系重合体の製造に使用する改質剤及びその組成物を提供する。

【解決手段】 本改質剤は、天然ゴム及び／又はエポキシ化天然ゴムからなるゴム状重合体 (A) 1～95重量%の存在下に、カルボキシル基含有単量体 (メタクリル酸等)、ヒドロキシル基含有単量体 (2-ヒドロキシエチルアクリレート等)、グリシジル基含有単量体 (グリシジルアクリレート等) 等の単量体化合物 (B) 5～99重量%、並びに他の単量体化合物 (C、スチレン等) 0～94重量%をグラフト重合して得られ、且つグラフト効率が30%以上である。本生分解性ポリマー組成物は、天然物系 (キトサン等)、微生物合成系 (ポリヒドロキシブチレート等)、化学合成系生分解性ポリマー (ポリ乳酸等) と上記改質剤 (0.1～70重量%程度) とを含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴム及び／又はエポキシ化天然ゴムからなるゴム状重合体 (A) 1～95 重量%の存在下に、カルボキシル基含有単量体、ヒドロキシル基含有単量体、グリシジル基含有単量体、アミド系単量体及びアミノ基含有単量体の群から選ばれる少なくとも一種の単量体化合物 (B) 5～99 重量%、並びに他の単量体化合物 (C) 0～94 重量% (但し、上記 (A)、上記 (B) 及び上記 (C) の合計が 100 重量%である。) をグラフト重合して得られ、且つグラフト効率が 30% 以上であることを特徴とする生分解性ポリマー改質剤。

【請求項 2】 天然物系生分解性ポリマー、微生物合成系生分解性ポリマー及び化学合成系生分解性ポリマーの群から選ばれる少なくとも一種の生分解性ポリマー、並びに請求項 1 記載の生分解性ポリマー改質剤を含有することを特徴とする生分解性ポリマー組成物。

【請求項 3】 天然物系生分解性ポリマー、微生物合成系生分解性ポリマー及び化学合成系生分解性ポリマーの群から選ばれる少なくとも一種の生分解性ポリマー 100 重量部に対して、上記生分解性ポリマー改質剤を 0.1～70 重量部含有してなる請求項 2 記載の生分解性ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性ポリマー改質剤及びその組成物に関し、更に詳しくは、生分解性即ち微生物により分解されやすく、地球環境及び生物環境的に優れ、しかも強度、伸び等の性能を改善する改質剤及びその組成物に関するものである。本組成物は、農業用フィルム、苗等の容器、スーパーの買い物袋用フィルム等に広く利用される。

【0002】

【従来の技術】従来より、天然ゴムは天然物であるため、生分解性物質であることは知られている。しかし、天然ゴムを使用した天然ゴム製品は、ゴム弾性などの物理的性質を向上させるために、天然ゴムに硫黄等の加硫剤や加硫促進剤、老化防止剤等のゴム薬剤を配合しているため、生分解性が低下し、一般には難分解性物質とみなされている。生分解性ポリマーが上市されているが、強度、伸び等の性能が十分ではなく、工業的利用の展開の大きな支障となっている。例えば、生分解性ポリマーの強度や伸びを改善しようという試みとしては、微生物合成系のポリヒドロキシブチレート (PHB) と 3-ヒドロキシバレート (3HV) との共重合による方法があるが、この方法はコストの点で好ましくない。一般的に、強度や伸びを改善する方法として、ゴムを配合する方法が試みられているが、ゴムと生分解性ポリマーとの相溶性が十分でなく、強度や伸び等の性能が十分に改善できなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、豊富に存在する天然ゴムを生分解性ポリマーと相溶するように変性させることによって、優れた強度と伸びを付与させ、更に生分解性にも優れた環境への廃棄問題も解決した、低コストの生分解性ポリマー改質剤及び生分解性ポリマー組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、天然ゴムを生分解性ポリマーと相溶するように変性させることによって優れた強度と伸びを実現する生分解性ポリマー組成物を得るべく鋭意検討を重ねた結果、天然ゴム及び／又はエポキシ化天然ゴムからなるゴム状重合体の存在下に、単量体化合物をグラフト重合させ、天然物系生分解性ポリマー、微生物合成系生分解性ポリマー及び化学合成系生分解性ポリマーの群から選ばれる少なくとも一種の生分解性ポリマーと所定の範囲内で配合することにより本目的を達成できることを見出して、本発明を完成した。即ち、本第 1 発明の生分解性ポリマー改質剤は、天然ゴム及び／又はエポキシ化天然ゴムからなるゴム状重合体 (A) 1～95 重量%の存在下に、カルボキシル基含有単量体、ヒドロキシル基含有単量体、グリシジル基含有単量体、アミド系単量体及びアミノ基含有単量体の群から選ばれる少なくとも一種の単量体化合物 (B) 5～99 重量%、並びに他の単量体化合物 (C) 0～94 重量% (但し、上記 (A)、上記 (B) 及び上記 (C) の合計が 100 重量%である。) をグラフト重合して得られ、且つグラフト効率が 30% 以上であることを特徴とする。

【0005】上記「天然ゴム」は、特に限定されないが、市販のラテックス等が好ましく用いられる。また、「エポキシ化天然ゴム」は過酸化水素、過酸等のエポキシ化剤により天然ゴムにエポキシ基を導入したものであるが、特に限定されない。

【0006】上記「天然ゴム及び／又はエポキシ化天然ゴムからなるゴム状重合体 (A)」の使用量は 1～95 重量%の範囲であり、より好ましくは、20～80 重量%の範囲で、更に好ましくは 30～70 重量%の範囲で用いられる。使用量が 1 重量%未満では、成形体の強度の改善が見られず、95 重量%を越えると組成物の相溶性が悪化する。

【0007】上記「カルボキシル基含有単量体」としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられる。上記「ヒドロキシル基含有単量体」としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、n-ヒド

ロキシエチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0008】上記「グリシジル基含有単量体」としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニルグリシジルエーテル等が挙げられる。上記「アミド系単量体」としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、*n*-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エタクリルアミド、クロトンアミド、イタコンアミド、メチルイタコンアミド、マレイン酸モノアミド、メチレンジアクリルアミド等が挙げられる。

【0009】上記「アミノ基含有単量体」としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、 β -アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0010】本第1発明において、単量体化合物(B)の使用量は5~9重量%の範囲であり、より好ましくは、20~80重量%の範囲で、更に好ましくは30~70重量%の範囲で用いられる。使用量が5重量%未満では、相溶性が悪化し、99重量%を越えると、組成物からなる成形体の強度の改善が見られない。

【0011】本第1発明において、ゴム状重合体(A)のグラフト重合に使用し得る「他の単量体化合物(C)」としては、上記(B)に示す単量体化合物以外の単量体化合物であれば良く、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、ジビニルベンゼン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、2-シアノプロピルアクリレート、2-シアノプロピルメタクリレート、3-シアノプロピルアクリレート、3-シアノプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。これらのうち、スチレン、メチルメタクリレートが好ましく用いられる。また、この単量体化合物の使用量は0~94重量%、好ましくは0~80重量%、更に好ましくは0~60重量%である。

【0012】本第1発明において、ゴム重合体(A)に対するグラフト効率は、30%以上であり、より好ましくは50%以上、更に好ましくは60%以上である。これが30%未満の場合は、十分な界面強度を得られないため好ましくない。尚、このグラフト効率の測定方法は、実施例に示す。

【0013】本第1発明において、ゴム状重合体(A)のグラフト重合方法としては乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合等が挙げられるが、これらのうちで乳化重合が好ましく用いられる。

【0014】本第1発明において、ゴム状重合体(A)

を乳化重合する際には、重合開始剤、連鎖移動剤(分子量調節剤)、乳化剤、水等が用いられる。尚、乳化重合の際に用いるゴム状重合体(A)、単量体化合物(B)及び他の単量体化合物(C)は、ゴム状重合体(A)全量の下に、単量体化合物(B)、(C)を一括添加して重合しても良く、分割もしくは連続添加して重合しても良い。また、これらを組み合わせる方法で、重合しても良い。更に、ゴム状重合体(A)の全量又は一部を、重合途中で添加して重合しても良い。

10 【0015】重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド等の有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方等の還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド(BPO)、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシモノカーボネート等の過酸化物が使用される。重合開始剤は、重合に一括又は連続的に添加することができる。更に、重合開始剤の使用量は、通常、単量体化合物全量に対して、0.1~1.5重量%、好ましくは0.2~0.7重量%である。

20 【0016】連鎖移動剤は、公知のものが使用でき、例えば、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*t*-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレン、ペンタフェニルエタン等の炭化水素塩類、テルペン類又はアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコール、 α -メチルスチレンのダイマー等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせる使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、通常、単量体化合物全量に対して、0.05~2.0重量%である。

30 【0017】乳化重合の場合に使用する乳化剤は、公知のものが使用でき、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩等の脂肪族スルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の高級脂肪族カルボン酸塩、リン酸系等のアニオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。これらは、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせる使用することもできる。乳化剤の使用量は、通常、単量体化合物全量に対して0.3~5.0重量%である。

40 【0018】また、乳化重合では、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによって

本発明の改質剤が得られる。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩や硫酸、塩酸等の酸を使用することができる。

【0019】本第2発明の生分解性ポリマー組成物は、天然物系生分解性ポリマー、微生物合成系生分解性ポリマー及び化学合成系生分解性ポリマーの群から選ばれる少なくとも一種の生分解性ポリマー、並びに本第1発明の生分解性ポリマー改質剤を含有することを特徴とする。

【0020】上記「天然物系生分解性ポリマー」としては、キトサン、リグニン、デンプン、ニトロセルロース、アセチルセルロース、グラフト化セルロース等が挙げられる。これらのうちでデンプンが好ましく用いられる。上記「微生物合成系生分解性ポリマー」としては、微生物貯蔵物質であるポリヒドロキシブチレート（PHB）やその誘導体（ヒドロキシバリレート（PHV）の共重合体等）等が挙げられる。これらのうちでPHB／PHV共重合体等が好ましく用いられる。上記「化学合成系生分解性ポリマー」としては、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリグリコール酸等の脂肪酸ポリエステルや脂肪族ポリエステルアミド共重合体（CPAE）、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられる。これらのうちでポリ乳酸、ポリカプロラクトン等が好ましく用いられる。

【0021】上記生分解性ポリマーと上記生分解性ポリマー改質剤の配合割合については、第3発明に示すように、生分解性ポリマー100重量部に対して、上記生分解性ポリマー改質剤を0.1～70重量部の範囲で含有させ、より好ましくは1～50重量部の範囲で、更に好ましくは5～30重量部の範囲で含有するものである。0.1重量部未満では組成物からなる成形体の強度に改善が見られず、70重量部を越えると生分解性が悪化する。

【0022】本発明の生分解性ポリマー組成物は、通常の混練り装置、例えば、ラバーミル、ブラベンダーミキサー、パンバリーミキサー、加圧ニーダー等を使用して製造することができる。混練りに際しては、複数成分を一括混練りしても良く、また任意の成分を混練りした後、残りの成分を添加し、混練りする多段分割混練り法を採用することもできる。

【0023】本発明の生分解性ポリマー組成物からなる成形品に所望の性質を付与するために、例えば、耐光性を付与する紫外線安定剤、カーボンブラック等、またインフレート成形用に通常配合される殺菌剤、酸化防止剤、充填剤、安定剤、可塑剤、着色剤等を配合することもできる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定さ

れるものではない。尚、実施例及び比較例において、部及び％は特に断らない限り重量基準である。

【0025】評価方法

本実施例においては、以下に示す各種評価方法を適用した。

（1）引張強度試験

ASTM D638に準じて行った。

【0026】（2）伸び試験

ASTM D638に準じて行った。

10 【0027】（3）生分解性試験

土壌中に3年間放置した後の重量保持率を求めた。

【0028】（4）グラフト効率

グラフト重合体の一定量x（g）をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させた。遠心分離器を用いてこの溶液を23,000rpmで30分間遠心分離し、不溶分を得た。次に、真空乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥し、不溶分y（g）を得た。次式によりグラフト効率を算出した。
グラフト効率（％）＝〔y－x×グラフト重合体中のゴム分率〕／〔x－x×グラフト重合体中のゴム分率〕×100

20 【0029】実施例1

固形分30％の天然ゴムラテックス（商品名：「エレファント」）100gに、メタクリル酸5g及び過硫酸カリウム0.01gを添加し、70℃で3時間重合した。得られたラテックスにアルコールを加え凝固し、不純物を取り除き、改質剤を得た。尚、この改質剤のグラフト効率は、80重量％である。この改質剤30gをポリ乳酸100gに混合し、押出機で150℃で造粒し、生分解性ポリマー組成物を得た。150℃の射出成形機により成形後、試験サンプルを作製し、上記評価を行った。

【0030】比較例1

実施例1で用いたポリ乳酸を単独で試験用サンプルを作製し、同様の評価を行った。

【0031】実施例2

上記改質剤30gをポリカプロラクトン100gに混合し、押出機で造粒し、生分解性ポリマー組成物を得た。上記と同様にして、試験サンプルを作製して評価を行った。

40 【0032】比較例2

実施例2で用いたポリカプロラクトンを単独で試験用サンプルを作製し、同様の評価を行った。

【0033】実施例1及び2、並びに比較例1及び2で得た試験用サンプル（No. 1～4）の評価結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

7
表1

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
引張強度(kg/cm ²)	650	600	250	200
伸び(%)	500	10	700	500
生分解性(%)	6	5	5	4

【0035】表1の結果によれば、改質後のポリ乳酸系生分解性ポリマー組成物（実施例1）の場合、改質前のポリ乳酸（比較例1）と比べると、引張強度が650Kg/cm²と約8%向上し、伸びは50倍という著しい向上をみせ、更に生分解性も20%も向上した。また、改質後のポリプロラクトン系生分解性ポリマー組成物（実施例2）の場合、改質前のポリプロラクトン（比較例2）と比べると、引張強度が250Kg/cm²と25%も向上し、伸びも40%の向上をみせ、更に生分解性も25%も向上した。以上より、改質後の生分解性組成物（実施例1、2）は、生分解性ポリマーの改質剤が含有されない改質前の生分解性組成物（比較例1、

2）と比べると、引張強度、伸び及び生分解性の全ての点において優れた結果を示した。従って、本実施例1、2においては、改質剤の効果が発揮されていることを示した。

【0036】

【発明の効果】本発明の生分解性ポリマー改質剤は自然界に豊富に存在する天然ゴムを既存の生分解性ポリマーと相溶しやすくなるように変性するもので、これを用いた生分解性樹脂組成物は、強度及び伸びに優れ、更に生分解性も良好である。しかも、本発明の生分解性ポリマー改質剤は、従来の生分解性樹脂に比べて安価な生分解性樹脂組成物、ひいてはその成形品を提供することができる。また、本発明の生分解性ポリマー組成物は、上記の優れた性能を備える改質剤を含有するので、強度、伸び及び生分解性に優れた成形品を提供することができる。以上より、本発明の生分解性ポリマー改質剤及び本発明の生分解性ポリマー組成物は、地球環境及び生物環境等の破壊を低減させる材料として、広範囲な分野に応用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

7-コード(参考)

A01G 9/14
13/02
C08L 51/04
101/16

ZAB
ZAB

A01G 9/14
13/02
C08L 51/04
101/16

ZABS
ZABD

Fターム(参考)

2B024 DB01
2B027 NC02 NC24 ND01 ND03
2B029 EB02 EC06 EC09 EC20 RA03
4J002 AB02X AB04X AB05X BE02X
BN01X BN02W CF18X CF19X
CH03X CL08X GA01 GG01
GG02
4J026 AA06 AC18 AC24 AC32 BA04
BA05 BA06 BA07 BA16 BA25
BA27 BA29 BA30 BA31 BA32
BA34 BA35 BA37 BA38 BA46
BA47 BB01 BB03 CA03 DB02
DB03 DB04 DB05 DB12 DB14
DB15 DB16